

1/1 WPAT - (C) Thomson Derwent

AN - 1985-163509 [27]

XA - C1985-071789

TI - Fischer tropesch synthesis of higher hydrocarbon(s) - from feed contg. nitrogen or carbon di:oxide, on catalyst contg. cobalt and other metal

DC - E17 H04 J04

PA - (SHEL) SHELL INT RES MIJ BV

NP - 2

NC - 2

PN - NL8303911 A 19850603 DW1985-27 22p *

AP: 1983NL-0003911 19831115

- CA1234396 A 19880322 DW1988-16

PR - 1983NL-0003911 19831115

IC - B01J-023/06 B01J-037/04 C07C-001/04 C07C-004/06

AB - NL8303911 A

More than 5C hydrocarbons are prepd. from less than 4C hydrocarbons by (1) steam reforming or partial oxidn. of less than 4C hydrocarbon, to give a mixt. of CO and H₂, and (2) conversion of this mixt. to a hydrocarbon mixt. which is mainly more than 5C, by contact at increased temp. and pressure with a catalyst contg. 3-60 pts. wt. Ca and 0.1-100 pts. wt. Zr, Ti and/or Cr, w.r.t. 100 pts. wt. SiO₂ and/or Al₂O₃. The catalyst has been prepd. by kneading and/or impregnation. The feed to the 2nd stage contains N₂ and/or CO₂ as impurities, because (i) the feed to the 1st stage contains more than 20 vols. % of N₂ and/or CO₂, and/or (ii) the 1st stage is carried out by partial oxidn. using an O₂-contg. gas mixt. contg. more than 50 vols. % N₂.

- ADVANTAGE - Presence of N₂ and/or CO₂ in stage (2) increases the stability of these catalysts. The activity of the catalysts corresponds to that in absence of N₂ and/or CO₂.

MC - CPI: E10-J02D H04-C02 H04-E05 H04-F02E J04-E01 N02-B01 N03-B N03-D

UP - 1985-27

UE - 1988-16

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑫ A **Terinzagelegging** ⑪ **8303911**

Nederland.

⑲ NL

-
- ⑤4 **Werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen.**
⑤1 Int.Cl.: C07C 1/04, B01J 23/06, B01J 37/04, C07C 4/06.
⑦1 Aanvrager: Shell Internationale Research Maatschappij B.V. te 's-Gravenhage.
⑦4 Gem.: Drs. O. Aalbers c.s.
Postbus 302
2501 CH 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8303911.
②2 Ingediend 15 november 1983.
③2 --
③3 --
③1 --
⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 3 juni 1985.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

WERKWIJZE VOOR DE BEREIDING VAN KOOLWATERSTOFFEN

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor de bereiding van koolwaterstoffen met ten minste vijf koolstofatomen per molecule.

Koolwaterstoffen met ten minste vijf koolstofatomen per molecule (verder aangeduid als " C_5^+ koolwaterstoffen") kunnen worden bereid uit koolwaterstoffen met ten hoogste vier koolstofatomen per molecule (verder aangeduid als " C_4^- koolwaterstoffen") volgens een twee-staps werkwijze waarbij de C_4^- koolwaterstoffen in de eerste stap door stoomreforming of partiële oxydatie worden omgezet tot een mengsel van koolmonoxyde en waterstof, welk mengsel in de tweede stap door het bij verhoogde temperatuur en druk in aanraking te brengen met een katalysator, wordt omgezet tot een mengsel van koolwaterstoffen dat in hoofdzaak bestaat uit C_5^+ koolwaterstoffen. De reactie welke in de tweede stap van de werkwijze plaatsvindt is in de literatuur bekend als de koolwaterstofsynthese volgens Fischer-Tropsch. Katalysatoren welke veelvuldig voor deze reactie worden toegepast bevatten één of meer metalen uit de ijzergroep tezamen met één of meer promotoren en een dragermateriaal.

De waarde van een katalysator voor de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit H_2/CO mengsels wordt in hoofdzaak bepaald door de aktiviteit, de C_5^+ selektiviteit en de stabiliteit van de katalysator, waarbij de katalysator als waardevoller wordt aangemerkt naarmate deze parameters een hogere waarde bezitten. Bij de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit H_2/CO mengsels volgens een één-staps werkwijze ligt de meeste nadruk op de C_5^+ selektiviteit en de stabiliteit van de katalysator. Immers naarmate de katalysator een hogere C_5^+ selektiviteit bezit zullen minder C_4^- koolwaterstoffen als bijprodukt ontstaan en naarmate de katalysator een hogere stabiliteit bezit zal de werkwijze gedurende een langere tijd kunnen worden uit-

gevoerd alvorens tot vervanging van de katalysator dient te worden overgegaan. Weliswaar zal naarmate de katalysator een lagere aktiviteit bezit, per doorvoer door de reaktor minder van het H_2/CO mengsel worden omgezet, doch door recirculatie van onomgezette H_2 en CO kan niettemin een hoge conversie van het H_2/CO mengsel worden gerealiseerd. Bij de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit C_4^- koolwaterstoffen volgens de bovengenoemde twee-staps werkwijze ligt de meeste nadruk op de stabiliteit van de katalysator. Voor een lagere aktiviteit kan evenals bij de één-staps werkwijze worden gecompenseerd door recirculatie van onomgezette H_2 en CO . Daar bij de twee-staps werkwijze in de eerste stap omzetting van C_4^- koolwaterstoffen naar een H_2/CO mengsel plaatsvindt, kan voor een lagere C_5^+ selektiviteit van de katalysator in de tweede stap, worden gecompenseerd door recirculatie van de als bijproduct gevormde C_4^- koolwaterstoffen. Dankzij de compensatiemogelijkheden ten aanzien van een lagere aktiviteit en C_5^+ selektiviteit welke de twee-staps werkwijze biedt, zal voor technische toepassing van de werkwijze vaak de voorkeur uitgaan naar een katalysator voor de tweede stap welke weliswaar niet de hoogste aktiviteit en C_5^+ selektiviteit bezit doch welke het meest stabiel is.

Bij bovenstaande beschouwing is er van uitgegaan dat het H_2/CO mengsel dat als voeding voor de tweede stap wordt toegepast een betrekkelijk zuiver synthesesegas is, zodat de voorgestelde recirculaties kunnen worden uitgevoerd zonder dat kostbare scheidingsoperaties noodzakelijk zijn. In dat geval geldt inderdaad dat de stabiliteit van de katalysator in de tweede stap de belangrijkste parameter voor deze katalysator is. Een geheel ander beeld wordt verkregen indien het H_2/CO mengsel dat als voeding voor de tweede stap wordt toegepast, sterk verontreinigd is met stikstof en/of kooldioxyde. Deze verontreinigingen kunnen op verschillende manieren in het synthesesegas terecht zijn gekomen. In de eerste plaats kan de voeding voor

8303911

- de eerste stap naast C_4^- koolwaterstoffen meer dan 20 vol.% stikstof en/of kooldioxyde bevatten. In dit verband dient te worden opgemerkt dat aardgas, dat zoals bekend voor wat de koolwaterstoffen betreft in hoofdzaak uit methaan bestaat, tot 75
- 5 vol.% van genoemde verontreinigingen kan bevatten. Bij toepassing van een met stikstof en/of kooldioxyde verontreinigde voeding voor de eerste stap, zullen deze verontreinigingen onveranderd de reaktor passeren en in de voeding voor de tweede stap terecht komen. Verder zal bij uitvoering van de eerste stap
- 10 door partiële oxydatie onder toepassing van een zuurstofhoudend gasmengsel dat meer dan 50 vol.% stikstof bevat zoals lucht of met zuurstof verrijkte lucht, in plaats van zuurstof, een voeding voor de tweede stap verkregen worden, welke naast waterstof en koolmonoxyde, de in het toegepaste gas aanwezige stikstof bevat.
- 15 Indien de voeding voor de eerste stap reeds van nature stikstof en/of kooldioxyde bevat, zullen bij partiële oxydatie met een stikstof- en zuurstofhoudend gasmengsel, deze verontreinigingen naast de uit het toegepaste gasmengsel afkomstige stikstof in de voeding voor de tweede stap worden teruggevonden.
- 20 Ten aanzien van de katalystoren welke in aanmerking komen om te worden toegepast in de tweede stap van de bovengenoemde twee-staps werkwijze waarbij de voeding voor de tweede stap sterk verontreinigd is met stikstof en/of kooldioxyde als gevolg van het gebruik van een voeding voor de eerste stap
- 25 welke meer dan 20 vol.% stikstof en/of kooldioxyde bevat en/of het toepassen van partiële oxydatie in de eerste stap met een zuurstofhoudend gasmengsel dat meer dan 50 vol.% stikstof bevat, kan het volgende worden opgemerkt. Indien men ter compensatie van een te lage aktiviteit en/of selektiviteit van de
- 30 katalysator in de tweede stap zou overwegen om onomgezette H_2 en CO en/of gevormde C_4^- koolwaterstoffen te recirculeren zoals eerder aangegeven, dient men er rekening mee te houden, dat dit bij gebruik van een aldus met stikstof en/of kooldioxyde verontreinigd H_2/CO mengsel als voeding voor de tweede stap,

8303911

slechts mogelijk is nadat deze verontreinigingen uit de recirculatiestromen zijn verwijderd. Een dergelijke verwijdering brengt hoge kosten met zich mee en komt derhalve niet in aanmerking voor toepassing op technische schaal. Dit betekent dat

5 bij uitvoering van de werkwijze op technische schaal de beide eerder genoemde compensatiemogelijkheden komen te vervallen zodat men verplicht zal zijn om in de tweede stap een katalysator te gebruiken welke niet alleen de reeds eerder genoemde hoge stabiliteit bezit doch waarvan bovendien de aktiviteit en

10 C_5^+ selektiviteit in tegenwoordigheid van stikstof en kooldioxyde voldoende hoog zijn om uitvoering van de werkwijze op technische schaal zonder recirculatie te realiseren.

Om een indruk te krijgen omtrent de invloed van stikstof en kooldioxyde op het gedrag van Fischer-Tropsch katalysatoren

15 werd een onderzoek uitgevoerd waarbij deze katalysatoren werden toegepast voor de omzetting van gasmengsels welke naast H_2 en CO al of niet stikstof of kooldioxyde bevatten. Gevonden werd dat door de aanwezigheid van stikstof en kooldioxyde in het H_2/CO mengsel de aktiviteit van deze katalysatoren werd verlaagd, welke

20 verlaging groter was naarmate het mengsel meer stikstof en kooldioxyde bevatte. Weliswaar kon door verzwaring van de reactiecondities, met name een verhoging van de temperatuur en/of de druk, in aanwezigheid van stikstof en kooldioxyde een aktiviteitsniveau worden bereikt overeenkomend met dat van een stikstof- en kooldioxydevrije operatie, doch dit ging gepaard met een stabiliteits-

25 daling van de katalysatoren, welke daling groter was naarmate zwaardere reactiecondities werden toegepast. Verder werd gevonden dat de C_5^+ selektiviteit van deze katalysatoren door de aanwezigheid van stikstof en/of kooldioxyde in het H_2/CO mengsel

30 nauwelijks werd beïnvloed. Ten aanzien van de stabiliteit werd bij het onderzoek een verrassende vondst gedaan. In tegenstelling tot andere Fischer-Tropsch katalysatoren waarvoor evenals ten aanzien van de C_5^+ selektiviteit gold dat de stabiliteit door de aanwezigheid van stikstof en/of kooldioxyde nauwelijks werd

8303911

beïnvloed, werd voor een bepaalde groep van cobaltkatalysatoren gevonden dat door de aanwezigheid van stikstof en/of kooldioxyde de stabiliteit van deze katalysatoren aanzienlijk werd verhoogd, welke verhoging groter was naarmate het mengsel meer stikstof en
5 kooldioxyde bevatte. De Fischer-Tropsch katalysatoren welke dit verrassend gedrag vertonen bevatten silica, alumina of silica-alumina als dragermateriaal en cobalt tezamen met zirkoon, titaan en/of chroom als katalytisch actieve metalen in zodanige hoeveelheden dat in de katalysatoren 3-60 gew.delen cobalt en 0,1-100
10 gew.delen zirkoon, titaan en/of chroom per 100 gew.delen dragermateriaal voorkomen. De katalysatoren worden bereid door de betreffende metalen door kneden en/of impregneren op het dragermateriaal aan te brengen. Voor nadere informatie omtrent de bereiding van deze katalysatoren door kneden en/of impregneren
15 wordt verwezen naar de onlangs ten name van Aanvraagster ingediende Nederlandse octrooiaanvraag Nr. 8301922.

Bij toepassing van een cobaltkatalysator behorende tot bovengenoemde klasse voor het omzetten van een H_2/CO mengsel dat geen stikstof of kooldioxyde bevat, wordt onder gegeven
20 reactiecondities voor deze katalysator, naast een hoge stabiliteit en C_5^+ selektiviteit, een zeer hoge activiteit waargenomen. Indien dezelfde katalysator onder dezelfde reactiecondities wordt toegepast voor het omzetten van een gasmengsel dat naast H_2 en CO stikstof en/of kooldioxyde bevat wordt, zoals
25 reeds eerder werd opgemerkt, een daling van de activiteit alsmede een aanzienlijke stijging van de stabiliteit waargenomen. Gelet op het zeer hoge activiteitsniveau van de onderhavige cobaltkatalysatoren is enig verlies van de activiteit in ruil voor een aanzienlijke toename van de stabiliteit voor een
30 operatie op technische schaal zeer acceptabel. Men kan ook door verzwaring van de reactiecondities de activiteit verhogen tot het oorspronkelijke niveau, hetgeen gepaard gaat met enige daling van de stabiliteit. Verrassenderwijze is evenwel gevonden dat deze stabiliteitsdaling ruimschoots wordt gecompenseerd door de stabi-

8303911

liteitstoename als gevolg van de aanwezigheid van stikstof en/of kooldioxyde. Dit betekent dat bij toepassing van de cobaltkatalysatoren behorende tot bovengenoemde klasse voor het omzetten van een met stikstof en/of kooldioxyde sterk verontreinigd H_2/CO mengsel, een aktiviteit kan worden gerealiseerd overeenkomende met die waargenomen bij de stikstof- en kooldioxydevrije operatie, terwijl de stabiliteit hoger is. Deze bijzondere eigenschappen maken de cobaltkatalysatoren bij uitstek geschikt om te worden toegepast in de tweede stap van de genoemde twee-staps werkwijze waarbij de voeding voor de tweede stap sterk met stikstof en/of kooldioxyde is verontreinigd. Wat betreft het kooldioxyde dat als verontreiniging in de voeding voor de tweede stap kan voorkomen, dient nog het volgende te worden opgemerkt. Afhankelijk van de reaktiecondities welke bij de stoomreforming en de partiële oxydatie worden toegepast kunnen in de eerste stap als gevolg van nevenreacties kleine hoeveelheden kooldioxyde als bijproduct worden gevormd. Deze kooldioxyde komt tezamen met eventueel reeds in de voeding voor de eerste stap aanwezige kooldioxyde, als verontreiniging terecht in de voeding voor de tweede stap.

Gelet op de hoeveelheden aan verontreinigingen welke in de voeding voor de tweede stap terecht komen als gevolg van het gebruik van een voeding voor de eerste stap welke meer dan 20 vol.% stikstof en/of kooldioxyde bevat en/of als gevolg van het toepassen bij de partiële oxydatie van een zuurstofhoudend gas dat meer dan 50 vol.% stikstof bevat, is de hoeveelheid kooldioxyde welke bij een normale operatie van de stoomreforming of partiële oxydatie als gevolg van genoemde nevenreacties in de voeding voor de tweede stap terecht kan komen, van ondergeschikt belang. Derhalve kan de aanwezigheid van verontreinigingen in de voeding voor de tweede stap in hoofdzaak worden toegeschreven aan het gebruik van een verontreinigde voeding voor de eerste stap en/of aan de toepassing van partiële oxydatie met een zuurstofhoudend gas dat stikstof bevat.

De onderhavige octrooiaanvraag heeft derhalve betrekking

8303911

- op een werkwijze voor de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit C_4^- koolwaterstoffen, waarbij C_4^- koolwaterstoffen in een eerste stap door stoomreforming of partiële oxydatie worden omgezet in een mengsel van koolmonoxyde en waterstof welk mengsel vervolgens in een tweede stap wordt omgezet tot een mengsel van koolwaterstoffen dat in hoofdzaak uit C_5^+ koolwaterstoffen bestaat door het bij verhoogde temperatuur en druk in aanraking te brengen met een katalysator welke 3-60 gew.delen cobalt en 0.1-100 gew.delen van ten minste één ander metaal gekozen uit de groep gevormd door zirkoon, titaan en chroom per 100 gew.delen silica, alumina of silica-alumina bevat en welke katalysator door kneden en/of impregneren is bereid, waarbij de voeding voor de tweede stap stikstof en/of kooldioxyde als verontreinigingen bevat, welke verontreinigingen daarin in hoofdzaak zijn terecht gekomen doordat de voeding voor de eerste stap meer dan 20 vol.% stikstof en/of kooldioxyde bevatte en/of doordat de eerste stap werd uitgevoerd door partiële oxydatie onder toepassing van een zuurstofhoudend gasmengsel dat meer dan 50 vol.% stikstof bevatte.
- 20 Bij de werkwijze volgens de uitvinding kan worden uitgegaan van een voeding welke in hoofdzaak uit één of meer C_4^- koolwaterstoffen bestaat of een voeding welke naast C_4^- koolwaterstoffen, stikstof en/of kooldioxyde bevat. Voorbeelden van C_4^- koolwaterstoffen welke afzonderlijk of gemengd in de
- 25 voeding kunnen voorkomen zijn methaan, ethaan, propaan, butaan en iso-butaan. Bij voorkeur wordt de werkwijze toegepast op een voeding waarin de C_4^- koolwaterstoffen in hoofdzaak bestaan uit methaan. De bijzondere voorkeur gaat uit naar aardgas als voeding.
- 30 Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt in de eerste stap stoomreforming of partiële oxydatie toegepast om de C_4^- koolwaterstoffen om te zetten in een mengsel van koolmonoxyde en waterstof. De stoomreforming wordt gewoonlijk uitgevoerd door de om te zetten koolwaterstoffen tezamen met stoom bij een tem-

8303911

peratuur van 500-1200°C, een druk van 2-40 bar en een stoom/
koolwaterstofverhouding van 1-10 gmol H₂O/gat C in aanraking
te brengen met een katalysator welke één of meer metalen uit
de ijzergroep op een drager bevat. De stoomreforming wordt bij
5 voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 700-1000°C, een druk
van 2-25 bar en een stoom/koolwaterstofverhouding van 1,5-5 gmol
H₂O/gat C en onder toepassing van een nikkelhoudende katalysator.
Ten einde afzetting van kool op de katalysator tegen te gaan als-
mede reeds afgezette kool van de katalysator te verwijderen via
10 omzetting naar CO verdient het voorkeur om een katalysator te
gebruiken welke een alkalimetaal, in het bijzonder kalium, bevat.
Ten einde sintering van de katalysator tegen te gaan verdient
het bovendien voorkeur om een katalysator te gebruiken welke een
aardalkalimetaal, in het bijzonder calcium, bevat. Indien de C₄⁻
15 koolwaterstoffen in de voeding geheel of voor een belangrijk
deel bestaan uit koolwaterstoffen welke twee of meer koolstof-
atomen per molecule bevatten verdient het voorkeur om een katalysator toe te passen welke kraakactiviteit bezit. Kraakactiviteit kan bijvoorbeeld aan de katalysator worden verleend door
20 als dragermateriaal een silica-alumina toe te passen. In plaats
van door stoomreforming kan de omzetting van de C₄⁻ kool-
waterstoffen in een mengsel van koolmonoxyde en waterstof bij
de werkwijze volgens de uitvinding ook plaatsvinden door partiële
oxydatie. Deze wordt gewoonlijk uitgevoerd door de om te zetten
25 koolwaterstoffen tezamen met zuurstof of een zuurstofhoudend gas
bij een temperatuur van 500-1750°C, een druk van 5-100 bar en
een zuurstof/koolwaterstof verhouding van 0,2-0,9 gmol O₂/gat C
in aanraking te brengen met een katalysator welke één of meer
metalen uit de ijzergroep op een drager bevat. Desgewenst kan de
30 partiële oxydatie ook in afwezigheid van een katalysator worden
uitgevoerd. De partiële oxydatie wordt bij voorkeur uitgevoerd
bij een temperatuur van 1100-1500°C, een druk van 10-60 bar en
een zuurstof/koolwaterstof verhouding van 0,35-0,75 gmol O₂/gat C
en onder toepassing van een nikkelhoudende katalysator. Voor wat
35 betreft de overige bestanddelen welke in deze katalysatoren kunnen voorkomen geldt dezelfde voorkeur als vermeld onder de stoom-

reformeringskatalysatoren. De partiële oxydatie wordt uitge-
voerd onder toepassing van zuurstof of een gas dat naast zuurstof
nog één of meer andere componenten, in het bijzonder stikstof,
bevat. Indien voor de partiële oxydatie een zuurstof/stikstof-
5 mengsel wordt toegepast, kiest men voor dit doel bij voorkeur
lucht of met zuurstof verrijkte lucht. Indien bij de werkwijze
volgens de uitvinding in de eerste stap partiële oxydatie wordt
toegepast, verdient het voorkeur om ter verhoging van de H_2/CO
mol.verhouding van het te bereiden synthesegas, aan het mengsel
10 dat aan partiële oxydatie wordt onderworpen stoom toe te
voegen in een molaire hoeveelheid welke kleiner is dan de toege-
paste molaire hoeveelheid zuurstof.

De werkwijze volgens de uitvinding is vooral van belang
voor de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit een met
15 stikstof en/of kooldioxyde verontreinigd aardgas, in het bij-
zonder een aardgas dat meer dan 30 vol.% van deze verontreinig-
ingen bevat. Dergelijke verontreinigde aardgassen worden op grote
schaal in de natuur aangetroffen. Bij toepassing van de werkwijze
volgens de uitvinding voor de bereiding van C_5^+ koolwater-
20 stoffen uit met stikstof en/of kooldioxyde verontreinigd aardgas
wordt de eerste stap bij voorkeur uitgevoerd hetzij door stoom-
reformerende, hetzij door partiële oxydatie onder toepassing van
zuurstof.

Indien bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt uitge-
25 gaan van een voeding met een betrekkelijk hoge H/C verhouding
zoals aardgas welk verontreinigd is met kooldioxyde en indien de
eerste stap van de werkwijze wordt uitgevoerd door stoomrefor-
mering, biedt de werkwijze het additionele voordeel dat kool-
waterstofselektiviteiten boven 100% kunnen worden gerealiseerd.
30 (Onder koolwaterstofselektiviteit wordt bij de onderhavige twee-
staps werkwijze verstaan: het aantal gat C aanwezig in het kool-
waterstofprodukt van de tweede stap betrokken op het aantal
gat C aanwezig in dat deel van de koolwaterstofvoeding voor de
eerste stap dat in de eerste stap wordt omgezet). Een en ander

8303911

is in hoofdzaak een gevolg van het feit dat voedingen met een betrekkelijk hoge H/C verhouding, zoals methaan, bij stoomreforming een synthesesgas opleveren met een H_2/CO mol.verhouding van meer dan 2, terwijl de H_2/CO verbruiksverhouding van de cobaltkatalysatoren welke in de tweede stap worden toegepast slechts omstreeks 2 bedraagt. Bij aanwezigheid van kooldioxyde tijdens de stoomreforming reageert een deel daarvan met een deel van de in overmaat geproduceerde waterstof volgens de omgekeerde CO-shift reactie: $CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$. Als gevolg hiervan wordt een synthesesgas verkregen waarvan de H_2/CO mol.verhouding beter in overeenstemming is met de H_2/CO verbruiksverhouding van de cobaltkatalysatoren, waardoor een hogere conversie van het synthesesgas naar koolwaterstoffen mogelijk wordt.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt in de tweede stap bij voorkeur gebruik gemaakt van de cobaltkatalysatoren welke het onderwerp vormen van de Nederlandse octrooiaanvraag Nr. 8301922. Dit zijn katalysatoren welke voldoen aan de relatie $(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R)$, waarin

L = de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is uitgedrukt in mg Co/ml katalysator,

S = het oppervlak van de katalysator uitgedrukt in m^2/ml katalysator, en

R = de gewichtsverhouding tussen de hoeveelheid cobalt welke door kneden op de katalysator is aangebracht en de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is.

De bereiding van de cobaltkatalysatoren welke in de tweede stap van de werkwijze volgens de uitvinding worden toegepast wordt bij voorkeur volgens één van de drie hieronder vermelde procedures uitgevoerd:

a) cobalt wordt eerst in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht en vervolgens wordt het andere metaal in één of meerdere stappen eveneens door impregnatie aangebracht,

8303911

- b) het andere metaal wordt eerst in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht en vervolgens wordt cobalt in één of meerdere stappen eveneens door impregnatie aangebracht, en
- 5 c) cobalt wordt eerst in één of meerdere stappen door kneden aangebracht en vervolgens wordt het andere metaal in één of meerdere stappen door impregnatie aangebracht.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding worden bij voorkeur cobaltkatalysatoren toegepast welke 15-50 gew.delen cobalt per 10 100 gew.delen drager bevatten. De hoeveelheid van het andere metaal welke bij voorkeur in de cobaltkatalysatoren aanwezig is, is afhankelijk van de wijze waarop dit metaal is aangebracht. Voor katalysatoren waarbij eerst het cobalt en daarna het andere metaal op de drager is aangebracht gaat de voorkeur uit naar 15 katalysatoren welke 0,1-5 gew.delen van het andere metaal per 100 gew.delen drager bevatten. Voor katalysatoren waarbij eerst het andere metaal en daarna het cobalt op de drager is aangebracht gaat de voorkeur uit naar katalysatoren welke 5-40 gew.delen van het andere metaal per 100 gew. delen drager bevatten. Als ander 20 metaal wordt bij voorkeur zirkoon en als dragermateriaal bij voorkeur silica toegepast. Alvorens voor toepassing in aanmerking te komen, dienen de cobaltkatalysatoren te worden gereduceerd. Deze reductie kan geschikt worden uitgevoerd door de katalysator bij een temperatuur tussen 200 en 350°C in kontakt te brengen met 25 een waterstofhoudend gas.

Bij de werkwijze volgens de uitvinding wordt de tweede stap bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 125-350°C en een druk van 5-100 bar. De bijzondere voorkeur gaat uit naar een temperatuur van 175-275°C en een druk van 10-75 bar in de tweede stap.

30 De cobaltkatalysatoren welke in de tweede stap worden toegepast vertonen naast de eerder genoemde verrassende verhoging van hun stabiliteit in tegenwoordigheid van stikstof en/of kool-dioxyde, de bijzondere eigenschap dat zij een produkt leveren waarin slechts zeer weinig olefinen en zuurstofhoudende organische

8303911

verbindingen voorkomen en waarvan het organische deel nagenoeg volledig uit onvertakte paraffinen bestaat welke paraffinen voor een belangrijk deel koken boven het middeldestillaattraject. Onder middeldestillaten worden in deze octrooiaanvraag verstaan

5 koolwaterstofmengsels waarvan het kooktraject in hoofdzaak overeenstemt met dat van de kerosine- en gasoliefrakties welke bij de klassieke atmosferische destillatie van ruwe aardolie worden verkregen. Het middeldestillaattraject strekt zich in

10 kokend tussen omstreeks 200 en 360°C gewoonlijk als gasolie worden aangeduid. Dankzij de hoge normaal-/isoparaffinenverhouding en het geringe gehalte aan olefinen en zuurstofhoudende organische verbindingen van het over de cobaltkatalysatoren bereide produkt, bezit de daarin aanwezige gasolie een zeer hoog cetaangetal.

15 Gebleken is dat het hoogkokende deel van dit produkt door hydrogenerend kraken in aanwezigheid van een katalysator welke één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een drager bevat, in hoge opbrengst kan worden omgezet in middeldestillaat. Als voeding voor het hydrogenerend kraken kiest men ten minste dat deel van

20 het produkt waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindprodukt van het zwaarste als eindprodukt gewenste middeldestillaat. De hydrogenerende kraking welke gekenmerkt is door een zeer lage waterstofconsumptie, levert een produkt waarvan de gasolie dankzij de hoge normaal-/isoparaffinenverhouding een zeer hoog

25 cetaangetal bezit. Hoewel bij de bereiding van middeldestillaten uit het over de cobalt katalysator verkregen produkt, als voeding voor hydrogenerende kraking kan worden volstaan met dat deel van het produkt waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkookpunt van het zwaarste als eindprodukt gewenste middeldestillaat, wordt

30 bij voorkeur voor dit doel gebruik gemaakt van de totale C_5^+ fractie van het over de cobaltkatalysator bereide produkt omdat gebleken is dat onder invloed van de katalytische waterstofbehandeling een kwaliteitsverbetering van de daarin aanwezige benzine-, kerosine- en gasoliefrakties optreedt.

8303911

Als hydrokraakkatalysator wordt bij voorkeur een katalysator toegepast welke 0,1-2 gew.% en in het bijzonder 0,2-1 gew.% van één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een drager bevat. De voorkeur gaat uit naar katalysatoren welke als edelmetaal uit
5 Groep VIII platina of palladium en als drager silica-alumina bevatten. De hydrogenerende kraking waarbij de voeding tezamen met toegevoegde waterstof over de edelmetalkatalysator wordt geleid, wordt bij voorkeur uitgevoerd bij een temperatuur van 200-400°C en in het bijzonder van 250-350°C en een druk van 5-100 bar en in
10 het bijzonder van 10-75 bar.

Indien de twee-staps werkwijze volgens de uitvinding wordt gecombineerd met een hydrogenerende kraking als derde stap ter bereiding van middeldestillaten, kan men, mits het reactieproduct van de tweede stap nog voldoende onomgezette waterstof be-
15 vat voor het uitvoeren van de hydrogenerende kraking, de tweede en derde stap in "series-flow" uitvoeren. Zoals bekend, houdt het uitvoeren van een meer-staps werkwijze in "series-flow" in, dat het totale reactieproduct uit een bepaalde stap zonder dat daaruit componenten worden verwijderd of er componenten aan
20 worden toegevoegd, wordt toegepast als voeding voor de volgende stap welke in hoofdzaak bij dezelfde druk als de voorafgaande stap wordt uitgevoerd. Desgewenst kan de drie-staps werkwijze in zijn geheel in "series-flow" worden uitgevoerd.

De uitvinding wordt thans toegelicht aan de hand van het
25 volgende voorbeeld.

Voorbeeld

Voeding 1: Een aardgas in hoofdzaak bestaande uit methaan.

Voeding 2: Een aardgas in hoofdzaak bestaande uit een mengsel van methaan en kooldioxyde in een volumeverhouding van 1:1.

30 Katalysator 1: Ni/Ca/K/Al₂O₃ katalysator welke 13 gew. delen nikkel, 12 gew. delen calcium en 0,2 gew. delen kalium per 100 gew. delen alumina bevatte.

Katalysator 2: Fe/K/SiO₂ katalysator welke 50 gew. delen ijzer en 4 gew. delen kalium per 100 gew. delen silica bevatte. Kata-

8303911

lysator 2 was bereid door drie-staps co-impregnatie van een silicadrager met een oplossing van kaliumnitraat en ijzernitraat in water.

Katalysator 3: Co/Zr/SiO₂ katalysator welke 25 gew. delen cobalt en 0,9 gew. delen zirkoon per 100 gew. delen silica bevatte. Katalysator 3 was bereid door één-staps impregnatie van een silicadrager met een oplossing van cobaltnitraat in water gevolgd door één-staps impregnatie van de met cobalt beladen drager met een oplossing van zirkoonnitraat in water. Katalysator 3 had een L van 98 mg/ml en een S van 96 m²/ml en derhalve een L/S van 1,02 mg/m².

Bij de bereiding van de katalysatoren 2 en 3 werd bij elke impregnatiestap een hoeveelheid oplossing toegepast waarvan het volume in hoofdzaak overeenstemde met het poriënvolume van de drager. Na elke impregnatiestap werd het materiaal gedroogd en daarna gecalcineerd bij 500°C.

Er werden een zevental twee-staps experimenten (experimenten 1-7) uitgevoerd waarbij de voedingen 1 en 2 in de eerste stap in tegenwoordigheid van katalysator 1 door stoomreforming of partiële oxydatie werden omgezet tot H₂ en CO bevattende gasmengsels. Uit de gasmengsels bereid volgens de eerste stap van de experimenten 1, 3, 6 en 7 werd het gevormde kooldioxyde verwijderd. Uit de gasmengsels bereid volgens de eerste stap van de experimenten 1 en 3 werd bovendien door selektieve verwijdering van waterstof de H₂/CO mol.verhouding verlaagd tot 2, overeenkomende met de H₂/CO mol.verhouding van de gasmengsels bereid volgens de eerste stap van de experimenten 2 en 4-7. De gasmengsels werden vervolgens in de tweede stap bij een temperatuur van 220°C en bij verschillende ruimtelijke doorvoersnelheden in kontakt gebracht met de katalysatoren 2 en 3 welke tevoren bij 250°C in een waterstofhoudend gas waren gereduceerd.

Bij de experimenten 1-5 werd de eerste stap uitgevoerd door stoomreforming bij een temperatuur van 930°C, een druk van 22 bar en een stoom/koolwaterstofverhouding van 2,5 g/mol

8303911

H₂O/gat C. Bij de experimenten 6 en 7 werd de eerste stap uitgevoerd door partiële oxydatie met lucht en onder toevoeging van stoom bij een temperatuur van 1225°C, een druk van 30 bar, een zuurstof/koolwaterstofverhouding van 0,60 gmol O₂/gat C
5 en een stoom/koolwaterstofverhouding van 0,27 gmol H₂O/gat C. De resultaten van de experimenten 1-7 alsmede de condities waaronder de tweede stap bij elk van deze experimenten werd uitgevoerd zijn vermeld in bijgaande Tabel.

Van de experimenten 1-7 zijn alleen de experimenten 4-7
10 experimenten volgens de uitvinding. In de eerste stap van de experimenten 4 en 5 werd een met kooldioxyde verontreinigd synthesegas bereid door stoomreforming van een met kooldioxyde sterk verontreinigd aardgas. In de eerste stap van de experimenten 6 en 7 werd een met stikstof verontreinigd syn-
15 thesgas bereid door partiële oxydatie met lucht van een in hoofdzaak uit methaan bestaand aardgas. Bij de experimenten 4-7 werd de tweede stap uitgevoerd onder toepassing van een cobaltkatalysator behorende tot de eerder omschreven klasse. De experimenten 1-3 vallen buiten het kader van de uitvinding.
20 Zij zijn ter vergelijking in de octrooiaanvraag opgenomen. In de eerste stap van de experimenten 1 en 3 werd geen verontreinigd synthesegas bereid zoals in deze octrooiaanvraag bedoeld. In de tweede stap van de experimenten 1 en 2 werd een ijzerkatalysator toegepast.

25 Bij de resultaten vermeld in de Tabel kan het volgende worden opgemerkt.

1) Bij vergelijking van de resultaten van de experimenten 1 en 2 blijkt dat bij gebruik van een ijzerkatalysator, verontreiniging van het synthesegas met 15 vol.% kooldioxyde
30 leidt tot een daling van de aktiviteit bij een gelijkblijvende stabiliteit.

2) Bij vergelijking van de resultaten van de experimenten 3 en 4 blijkt dat bij gebruik van een cobaltkatalysator behorende tot de eerder omschreven klasse, verontreiniging

8303911

van het synthesesgas met 15 vol.% kooldioxyde eveneens leidt tot een daling van de aktiviteit (welke daling overigens aanmerkelijk minder is dan bij de ijzerkatalysator) doch een toename van de stabiliteit.

- 5 3) Bij vergelijking van de resultaten van de experimenten 3 en 6 blijkt dat bij gebruik van de cobaltkatalysator, verontreiniging van het synthesesgas met 45 vol.% stikstof eveneens leidt tot een daling van de aktiviteit en een toename van de stabiliteit.
- 10 4) Bij vergelijking van de resultaten van de experimenten 3 en 5 alsmede 3 en 7 blijkt dat door verhoging van de druk bij de experimenten met verontreinigd synthesesgas de aktiviteit kan worden verhoogd tot het oorspronkelijke niveau van de stikstof- en kooldioxydevrije operatie, doch dat
- 15 daarbij een aanmerkelijk hogere stabiliteit wordt bereikt. Ten aanzien van de koolwaterstofselektiviteit (niet vermeld in de Tabel) kan nog worden opgemerkt dat bij experiment 5 (volgens de uitvinding) een koolwaterstofselektiviteit van 116% werd bereikt terwijl deze bij experiment 3 (niet volgens
- 20 de uitvinding) slechts 83% bedroeg.

8303911

TABEL

Experiment Nr.	1	2	3	4	5	6	7
Voeding voor de eerste stap Nr.	1	2	1	2	2	1	1
Hoeveelheid kooldioxyde in de voeding voor de tweede stap, vol.%	-	15	-	15	15	-	-
Hoeveelheid stikstof in de voeding voor de tweede stap, vol.%	-	-	-	-	-	45	45
Katalysator in de tweede stap Nr.	2	2	3	3	3	3	3
Ruimtelijke doorvoersnelheid in de tweede stap, $\text{Nl}(\text{H}_2 + \text{CO}) \cdot \text{l}^{-1} \cdot \text{uur}^{-1}$	500	500	1000	1000	1000	1000	1000
Totale druk in de tweede stap, bar	20	20	20	20	24	20	34
$\text{H}_2 + \text{CO}$ conversie, vol.%	54	47	88	85	89	78	88
Verlies aan $\text{H}_2 + \text{CO}$ conversie, vol.% absoluut per 100 uren	12	12	9	6	6	6	7

8303911

C O N C L U S I E S

1. Werkwijze voor de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit C_4^- koolwaterstoffen, met het kenmerk, dat C_4^- koolwaterstoffen in een eerste stap door stoomreforming of partiële oxydatie worden omgezet in een mengsel van koolmonoxyde en waterstof welk mengsel vervolgens in een tweede stap wordt omgezet tot een mengsel van koolwaterstoffen dat in hoofdzaak uit C_5^+ koolwaterstoffen bestaat door het bij verhoogde temperatuur en druk in aanraking te brengen met een katalysator welke 3-60 gew. delen cobalt en 0,1-100 gew. delen van ten minste één ander metaal gekozen uit de groep gevormd door zirkoon, titaan en chroom per 100 gew. delen silica, alumina of silica-alumina bevat en welke katalysator door kneden en/of impregneren is bereid, waarbij de voeding voor de tweede stap stikstof en/of kooldioxyde als verontreinigingen bevat, welke verontreinigingen daarin in hoofdzaak zijn terecht gekomen doordat de voeding voor de eerste stap meer dan 20 vol.% stikstof en/of kooldioxyde bevatte en/of doordat de eerste stap werd uitgevoerd door partiële oxydatie onder toepassing van een zuurstofhoudend gasmengsel dat meer dan 50 vol.% stikstof bevatte.
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat deze wordt toegepast op een voeding waarin de C_4^- koolwaterstoffen in hoofdzaak bestaan uit methaan.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat deze wordt toegepast op aardgas als voeding.
4. Werkwijze volgens conclusie 3, met het kenmerk, dat deze wordt toegepast op een met stikstof en/of kooldioxyde verontreinigd aardgas.
5. Werkwijze volgens conclusie 4, met het kenmerk, dat de verontreiniging in het aardgas in hoofdzaak uit kooldioxyde bestaat.

8303911

6. Werkwijze volgens conclusie 4 of 5, met het kenmerk, dat het aardgas meer dan 30 vol.% van genoemde verontreinigingen bevat.
7. Werkwijze volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de eerste stap wordt uitgevoerd door stoomreforming bij een temperatuur van 700-1000°C, een druk van 2-25 bar en een stoom/koolwaterstofverhouding van 1,5-5 gmol H₂O/gat C en onder toepassing van een nikkelhoudende katalysator.
8. Werkwijze volgens één der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat de eerste stap wordt uitgevoerd door partiële oxydatie met zuurstof bij een temperatuur van 1100-1500°C, een druk van 10-60 bar en een zuurstof/koolwaterstofverhouding van 0,35-0,75 gmol O₂/gat C en onder toepassing van een nikkelhoudende katalysator.
9. Werkwijze volgens één der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat in de tweede stap een katalysator wordt toegepast welke voldoet aan de relatie
- $$(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R), \text{ waarin}$$
- L = de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is uitgedrukt in mg Co/ml katalysator,
- S = het oppervlak van de katalysator uitgedrukt in m²/ml katalysator, en
- R = de gewichtsverhouding tussen de hoeveelheid cobalt welke door kneden op de katalysator is aangebracht en de totale hoeveelheid cobalt welke op de katalysator aanwezig is.
10. Werkwijze volgens één der conclusies 1-9, met het kenmerk, dat in de tweede stap een katalysator wordt toegepast welke per 100 gew. delen drager, 15-50 gew. delen cobalt bevat en hetzij 0,1-5 gew. delen van het andere metaal indien bij de bereiding eerst cobalt en daarna het andere metaal is aangebracht, hetzij 5-40 gew. delen van het andere metaal indien bij de bereiding eerst het andere metaal en daarna cobalt is aangebracht.

8303911

11. Werkwijze volgens één der conclusies 1-10, met het kenmerk, dat in de tweede stap een katalystor wordt toegepast welke zirkoon als ander metaal en silica als drager bevat.
12. Werkwijze volgens één der conclusies 1-11, met het kenmerk, dat de tweede stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 125-350°C en een druk van 5-100 bar.
13. Werkwijze volgens conclusie 12, met het kenmerk, dat de tweede stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 175-275°C en een druk van 10-75 bar.
14. Werkwijze voor de bereiding van middeldestillaten, met het kenmerk, dat van het produkt verkregen in de tweede stap van de werkwijze volgens één der conclusies 1-13, ten minste dat deel waarvan het beginkookpunt ligt boven het eindkookpunt van het zwaarste als eindprodukt gewenste middeldestillaat, in een derde stap aan hydrogenerende kraking wordt onderworpen door het bij verhoogde temperatuur en druk in aanraking te brengen met een katalysator welke één of meer edelmetalen uit Groep VIII op een drager bevat.
15. Werkwijze volgens conclusie 14, met het kenmerk, dat in de derde stap een katalysator wordt toegepast welke 0,1-2 gew.% van één of meer edelmetalen uit Groep VIII bevat.
16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat in de derde stap een katalysator wordt toegepast welke 0,2-1 gew.% van één of meer edelmetalen uit Groep VIII bevat.
17. Werkwijze volgens één der conclusies 14-16, met het kenmerk, dat in de derde stap een katalysator wordt toegepast welke als edelmetaal uit Groep VIII platina of palladium en als drager silica-alumina bevat.
18. Werkwijze volgens één der conclusies 14-17, met het kenmerk, dat de derde stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 200-400°C en een druk van 5-100 bar.
19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de derde stap wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 250-350°C en een druk van 10-75 bar.

8303911

20. Werkwijze voor de bereiding van C_5^+ koolwaterstoffen uit C_4^- koolwaterstoffen volgens conclusie 1, in hoofdzaak zoals in het voorafgaande beschreven en in het bijzonder onder verwijzing naar het voorbeeld.

- 5 21. C_5^+ koolwaterstoffen bereid volgens een werkwijze zoals beschreven in conclusie 20.

8303911

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)